

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-215319

(43)Date of publication of application : 05.12.1984

(51)Int.Cl.

C08G 63/60

(21)Application number : 58-089991

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 24.05.1983

(72)Inventor : TANITSU TADAO  
NAKANO TAKAYUKI

## (54) COPOLYESTER AND ITS STRETCHING PRODUCT

## (57)Abstract:

PURPOSE: A copolyester excellent in melt moldability, mechanical strength, transparency and gas barrier property, and suitable for use in stretched blow-molded containers, films, etc., comprising a specified copolyester.

CONSTITUTION: A product obtained by transesterification among 30W45mol% 8W 12C aromatic dicarboxylic acid component containing 70W100mol% terephthalic acid, 30W49mol% diol component containing 70W100mol% ethylene glycol, 2W 40mol% 5C or lower aliphatic  $\alpha$ -hydroxycarboxylic acid component (e.g., lactic acid), and 0W5mol% 3W15C polyfunctional component having at least three carboxyl or hydroxyl groups (e.g., trimellitic acid or glycerin) is cocondensed to obtain a copolyester of an intrinsic viscosity of 0.4W1.8 and a glass transition point of 40W100° C. This polyester is molded into a film, sheet, fiber, or container and is uniaxially stretched at a stretch ratio of 1.1W8 or biaxially stretched at a stretch ratio of 1.1W7.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## English Translation of JP 59-215319 A

## \* NOTICES \*

1. This document has been translated by computer using translation software, PAT-Transer V7 produced by Cross Language Inc. So the translation may not reflect the original precisely.
  2. The word which can not be translated is expressed by Japanese character.
  3. The drawings and tables are not translated.
- 

## WHAT IS CLAIMED IS:

1.

(1)

(a)

Aromatic system dicarboxylic acid ingredient unit 30 to be based on a terephthal acid unit - 49 mol %,

(b)

Diol component unit 30 to be based on an ethylene glycol ingredient unit - 49 mol %,

(c)

Number of carbon atom invites aliphatic system  $\alpha$  - hydroxy carboxylic acid unit 2 of less than or equal to 5 - 10 mol %,

(d)

It is in substance linear cocondensation polyester number of carbon atom 3 - 15 ranges have and is constructed as from polyfunctional constituent unit 0 having carboxyl group of higher than 3 or hydroxyl group - 5 mol %, and the physical property

(e)

Limiting viscosity  $[\eta]$  invites 0.4 - a thing in a range of 1.8dl/g

(f)

Glass transition point 40 - cocondensation polyester including a thing in a range of 100 degrees Celsius.

(2)

(a)

Aromatic system dicarboxylic acid ingredient unit 30 to be based on a terephthal acid unit - 49 mol %,

(b)

Diol component unit 30 to be based on an ethylene glycol ingredient unit - 49 mol %,

(c)

Number of carbon atom invites aliphatic system  $\alpha$  - hydroxy carboxylic acid unit 2 of less than or equal to 5 - 40 mol %,

(d)

It is in substance linear cocondensation polyester constructed as from number of carbon

atom 3 - there is in 15 ranges and polyfunctional constituent unit 0 having carboxyl group of higher than 3 or hydroxyl group - 5 mol %, and the physical property

(e)

Limiting viscosity  $[\eta]$  invites 0.4 - a thing in a range of 1.8dl/g

(f)

Glass transition point 40 - drawing thing of cocondensation polyester including a thing in a range of 100 degrees Celsius.

#### DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

Be superior to fusion compactibility, and the present invention is related to cocondensation polyester having the ability which was suitable for mechanical strength, transparency and gas barrier characteristics as material of superior vessel business and the drawing thing.

Glass was wide, and it was used for container blanks such as flavor enhancer, oil, beer, alcoholic beverages such as sake, cold drinks such as carbonated beverages, cosmetic, detergent conventionally.

However,

Glass vessel is superior in gas barrier sex, but sky vessel after use is usually collected in a production cost being high, a method to recycle cycle was adopted.

However,

Glass vessel is easy to be damaged other than transport expenses increasing in what is heavy, there was shortcoming to be inconvenient for the handling.

Switch from glass vessel to various kinds of plastics container is spreading as a person breaking off the above-mentioned weak point of glass vessel.

A kind of provision eyes and the purpose of use are depended upon, and, for the material, various kinds of plastic is adopted.

Because polyethylene terephthalate be superior to gas barrier characteristics and transparency and, among these plastic material, is, is adopted as material of vessel such as seasoning, cold drinks, detergent, cosmetic.

However,

Of these, in the event of severest gas barrier-related beer to require and vessel of a carbonated beverage, even polyethylene terephthalate is hard to be still referred enough to, these vessel had to be able to improve gas barrier characteristics by adding to a radial thickness to use.

Now,

As for the demand to a polyester container, increase is increasing, but be superior to gas barrier characteristics to extend these field of application and superior polyester is strong, and is requested by fusion compactibility.

Various kinds of polyester is known conventionally, polyethylene terephthalate is utilized

among these polyester most widely, but when the polyethylene terephthalate is produced, is suggested the third constituent to the reforming polyethylene terephthalate which made do condensation polymerization in various ways.

In these property modification polyethylene terephthalate, the method how condensation polymerization can put aliphatic system hydroxy carboxylic acid in as the third ingredient is suggested to much literature [ for example, Japanese Patent Publication No. 39-260160 bulletin, Japanese Patent Publication No. 43-1632 bulletin, Japanese Patent Publication No. 43-13232 bulletin, Japanese Patent Publication No. 47-28119 bulletin, Japanese Patent Publication No. 47-45198 bulletin, Japanese Patent Publication No. 49-5633 bulletin, Japanese Patent Publication No. 49-42918 bulletin, Japanese Patent Publication No. 50-2196 bulletin, Japanese Patent Publication No. 50-4040 bulletin, Japanese Patent Publication No. 50-38648 bulletin, Japanese Patent Publication No. 49-6554 bulletin, Japanese Patent Publication No. 50-15510 bulletin, Japanese Patent Publication No. 53-1320 bulletin, others].

There are many things which even cocondensation composition of aliphatic system hydroxy carboxylic acid of the third ingredient is not shown to definitely in these cocondensation property modification polyethylene terephthalate, and it is suggested hydroxy carboxylic acid having hydroxyl group to the polyethylene terephthalate which did cocondensation besides alpha-position such as  $\beta$  - hydroxypropionic acid or  $\epsilon$  - hydroxy caproic acid as aliphatic system hydroxy carboxylic acid again.

Even if a biaxial stretching container is molded by blow molding from these cocondensation property modification polyethylene terephthalate, vessel of superior ability is not provided in gas barrier characteristics and fusion compactibility.

For example,

0.02 - aliphatic system hydroxy carboxylic acid in the range of 0.6 mol, the reforming polyethylene terephthalate that cocondensation did  $\beta$  - hydroxypropionic acid and 0.00, 002 - polyfunctional crosslinking agent constituent unit in the range of 0.01 mol concretely are suggested to Japanese Patent Publication No. 39-26016 bulletin as against terephthal acid unit 1 mol in the prior art documents, polyethylene terephthalate containing 20 -  $\epsilon$  - hydroxy caproic acid constituent unit in the range of 70 % by weight of all component is suggested to Japanese Patent Publication No. 50-38648 bulletin, but biaxial stretching vessel formed by these reforming polyethylene terephthalate is hard to refer enough to gas barrier characteristics both.

As for the people of present invention, technology about a drawing blow molding container comprising polyethylene terephthalate recognizes a thing in the situation, as a result of having examined development of reforming polyethylene terephthalate it was superior to gas barrier characteristics and fusion compactibility and could show superior ability as drawing blow molding vessel, that drawing thing such as drawing blow vessel molded particular aliphatic system  $\alpha$  - hydroxy carboxylic acid unit and particular polyfunctional

constituent unit as by cocondensation polyethylene terephthalate of the particular composition which is provided by making do condensation polymerization achieves the purpose is found, the present invention was arrived at.

If it gives an outline with the present invention, the present invention,

(a)

It is less than aromatic system dicarboxylic acid ingredient unit 30 to be based on a terephthal acid unit - 49 mol %.

(b)

It is less than diol component unit 30 to be based on an ethylene glycol ingredient unit - 49 mol %.

(c)

Number of carbon atom invites aliphatic system  $\alpha$  - hydroxy carboxylic acid unit 2 of less than or equal to 5 - 40 mol %.

(d)

It is in substance linear cocondensation polyester number of carbon atom 3 - 15 ranges have and is constructed as from crosslinking agent constituent unit 0 having carboxyl group of higher than 3 or hydroxyl group - 5 mol %, and the physical property

(e)

Cocondensation polyester  $[\eta]$  invites 0.4 - a thing in a range of 1.8dl/g

(f)

Glass transition point 40 - cocondensation polyester including a thing in a range of 100 degrees Celsius is done with subject matter of the first material invention, drawing thing of the cocondensation polyester is done with abstract of the second substance invention.

When it is cocondensation polyester of ternary system comprising aromatic system dicarboxylic acid ingredient unit (a) which is based on terephthalic acid, diol component unit (b) which are based on ethylene glycol and aliphatic system  $\alpha$  - hydroxy carboxylic acid unit (c), there is cocondensation polyester of the present invention, and there is when it is quaternary system condensation polyester comprising aromatic system dicarboxylic acid constituent unit (a) which is based on terephthalic acid, diol component unit (b) which are based on ethylene glycol constituent, aliphatic system oxycarbonic acid constituent unit (c) and polyfunctional constituent unit (d).

In either case, polymer molecular chain is formed by adjacent carboxyl group and hydroxyl group of each ingredient unit condense, and forming bond.

When it is done esterification by other lower alcohol, in the molecule end of the cocondensation polyester, there is the carboxyl group which there is on both molecule ends, and there can be the hydroxyl group which there is in molecular end similarly when it is done esterification by other inferiority carboxylic acid.

In addition,

Even if, as for diol component unit (b) which is based on an ethylene glycol ingredient

unit to comprise the cocondensation polyester, the drop division (for example, less than 5 mol %) forms diol component unit containing ether linkage by reaction between diol component unit like unit of diethylene glycol constituent, it is put, and it cannot be used.

Cocondensation polyester of the present invention has linear structure in substance.

Here,

That it is chain structure having linear or branched chain is meant with linear structure in substance, that gelatinous bridging structure (network structure) is not provided is meant.

As for this, cocondensation polyester of the present invention is confirmed by p- chloro phenol, o- chloro phenol or the thing that is completely dissolved in mixed solvent with phenol and teth back side Rollo ethane.

When the cocondensation polyester is cocondensation polyester comprising three component, it is linear, and it is branched chain when it is cocondensation polyester comprising four component.

Composition of cocondensation polyester of the present invention,

(a)

Preferably there are aromatic system dicarboxylic acid ingredient unit 30 to be based on a terephthal acid unit - less than 49 mol % in 35 - field of 48 mol %.

(b)

Diol component unit 30 to be based on an ethylene glycol ingredient unit - less than 49 mol % are desirable, and there is in 35 - field of 48 mol %.

(c)

Aliphatic system  $\alpha$  - hydroxy carboxylic acid unit 2 of less than or equal to 5 - 40 mol %, is preferable, and there is number of carbon atom in 4 - a range of 30 mol %, and

(d)

Number of carbon atom 3 - 15 ranges have and preferably there is polyfunctional constituent unit 0 having carboxyl group of higher than 3 or hydroxyl group - 5 mol %, in the range of 0 - 4 mol %.

Glass transition point falls again without the polyester showing crystallinity anymore content of aliphatic system  $\alpha$  - hydroxy carboxylic acid unit (c) grows bigger than 40 mol % in the cocondensation polyester, and content of aromatic system dicarboxylic acid constituent unit (a) shrinks than 30 mol % and when content of diol component unit shrinks than 30 mol %.

It becomes difficult that such, in amorphous characteristics and the polyester that glass transition point is low perform the desiccation that it is necessary some days ago in fusion formation economically.

Because of this,

As for the polyester, molecular weight is easy to come to fall in a dissolution plastic treatment, therefore, machine hardness of a produced molded article falls from the

polyester.

In addition,

Gas barrier characteristics of polyester and the drawing thing fall content of aromatic system dicarboxylic acid ingredient unit (a) grows bigger than 49 mol % and when content of aliphatic system  $\alpha$  - hydroxy carboxylic acid unit (c) becomes smaller than 2 mol %, and content of ethylene glycol constituent unit grows bigger than 49 mol %, gas barrier characteristics superior than the polyethylene terephthalate which is characteristic of the invention do not develop.

In addition,

If content of the polyfunctional ingredient unit of the cocondensation polyester becomes bigger than 5 mol %, there is much gelatinous configuration, and the cocondensation polyester comes to include, and the fusion compactibility comes to fall not linearity in substance.

Limiting viscosity [a value measured in equivalent mixed solvent of phenol teth rough Rollo ethane of  $\eta$ ] [25 degrees Celsius] needs 0.4 - a thing in 1.8dl/g range, and, besides, 0.5 - a thing in field of 1.5dl/g is desirable for cocondensation polyester of the present invention, and the glass transition point 40 - a thing in field of 100 degrees Celsius is necessary, and, besides, 45 - a thing in field of 95 degrees Celsius is desirable.

Normal 140 - 250 degrees Celsius are preferable, and, as for other physical properties of the cocondensation polyester, there is the fluidity start temperature in the range of 150 - 240 degrees Celsius.

When limiting viscosity [ $\eta$ ] of the copolyester grows bigger than 1.8dl/g, fusion compactibility of the cocondensation polyester seems to fall, hardness of machine of cocondensation polyester and the drawing thing comes to fall when it shrinks than 0.4dl/g.

Aromatic dicarboxylic acid ingredient unit (a) comprising cocondensation polyester of the present invention is based on a terephthal acid unit, preferably, as for the rate of terephthal acid unit for the all aromatic system dicarboxylic acid constituent unit, there is usually 70 - 100 mol %, in the range of 80 - 100 mol %.

For example, for an aromatic system dicarboxylic acid ingredient unit except a terephthal acid unit, aromatic system dicarboxylic acid constituent unit of isophthalic acid, phthalic acid, number of carbon atom 8 such as 2,6- naphthalene dicarboxylic acid - 12 can be exemplified.

Diol component unit (b) comprising cocondensation polyester of the present invention is based on ethylene glycol, preferably, as for the rate of ethylene glycol constituent unit for the all diol components unit, there is usually 70 - 100 mol %, in the range of 80 - 100 mol %.

For example, for a diol component unit except ethylene glycol, a diol component of 1,3- propanediol, 1,4- butanediol, neopentyl glycol, cyclo hexanediol, diblack hexane dimethanol, 1,4- bis ( $\beta$  - hydroxyethoxy) benzene, 1,3- bis ( $\beta$  - hydroxyethoxy) benzene, 2,2- bis (four -  $\beta$  - hydroxyethoxy phenyl) propane, number of carbon atom 3 such as bis (four -  $\beta$  -

hydroxyethoxy phenyl) sulfone - 15 can be exemplified.

For example, number of carbon atom comprising cocondensation polyester of the present invention can exemplify lactic acid, glycolic acid,  $\alpha$  - hydroxy n- butanoic acid,  $\alpha$  - hydroxyisobutyrate,  $\alpha$  - hydroxy n- valeric acid for aliphatic system  $\alpha$  - hydroxy carboxylic acid unit (c) of less than or equal to 5, but because component and cocondensation polyester doing and the drawing thing is superior in gas barrier characteristics in glycol acid unit, particularly preferred.

When it is aliphatic system hydroxy carboxylic acid unit even if number of carbon atom of the aliphatic system  $\alpha$  - hydroxy carboxylic acid unit grows bigger than 6 or do not have hydroxyl group in alpha-position, gas barrier characteristics of cocondensation polyester and the drawing thing are low both.

Polyfunctional ingredient unit (d) comprising cocondensation polyester of the present invention is number of carbon atom 3 - polyfunctional constituent unit of higher than three functionality having carboxyl group of higher than in 15 field 3 or hydroxyl group, and polyfunctional constituent unit having carboxyl group and hydroxyl group more than in total 3 is included.

Concreteness is trimeric acid, trimesic acid, 3,3' for the polyfunctional ingredient unit.

Aliphatic system polyol such as aromatic system polybasic acid such as 5,5' - tetra carboxy diphenyl, aliphatic system polybasic acid such as ブタンテトラカルボン acid, phloroglucin, aromatic system polyol such as 1,2,4,5- tetrahydroxy benzene, glycerin, trimethylol ethane, trimethylolpropane, pentaerythritol can be exemplified.

Cocondensation polyester of the present invention follows a method of well-known polycondensation from before used by production of polyethylene terephthalate, and it can be produced.

An aromatic system dicarboxylic acid ingredient unit of component can be supplied in reaction system as the aromatic dicarboxylic acid, and it can be supplied as the dialkyl ester, and it can be supplied as bis  $\beta$  - hydroxyethyl ester of the again aromatic system dicarboxylic acid.

In addition,

For the diol component unit of component, it can be supplied as diol, and it can be supplied in reaction system in morphology of diol ester of each carboxylic acid of component.

In addition,

An aliphatic system  $\alpha$  - hydroxy carboxylic acid unit of component can be supplied in reaction system as the aliphatic system  $\alpha$  - hydroxy carboxylic acid, and it can be supplied as the alkyl ester, and it can be supplied as the  $\beta$  - hydroxyethyl ester again.

For a catalytic substance in cocondensation, a conventionally well-known catalytic substance used by production of polyethylene terephthalate can be used.

Antimony, germanium, metal such as titanium or the compound can be used as these catalytic



substances.

For morphology of a compound, an oxide, hydroxide, halide, inorganic acid salt, organic salt, complex salt, double salt, alcoholate, phenolate are used.

These catalytic substances can be used alone, and it can be used as mixtures more than two kinds again.

Before these catalytic substances can be supplied in reaction system from esterification reaction or an early stage of stage of transesterification, and shifting in polycondensation reaction phase again, it can be supplied in reaction system.

In addition,

In cocondensation, various additive such as a catalytic substance of transesterification used at the time of production of polyethylene terephthalate, generation depressant of diethylene glycol, heat stabilizer, light stabilizer, lubricant, pigment, color can be used.

For a catalytic substance of these transesterification, metal compound such as calcium, magnesium, lithium, zinc, cobalt, manganese can be used.

An oxide, hydroxide, halide, inorganic acid salt, organic salt are used as morphology of these compounds.

In addition,

Quaternary ammonium compound such as triethylamine, amine, tetraethylammonium hydroxy dohs such as trin- butyl amine, a tetrabutylammonium hydroxy doh can be used for depressant of diethylene glycol.

In addition,

For stabilizer such as heat stabilizer, phosphoric acid, phosphorous acid, hypophosphorous acid or phosphorus compound as shown in these ester can be used.

Cocondensation polyester of the present invention is produced by a case by well-known melt polymerization method more conventionally by adopting solid phase polymerization method after melt polymerization method.

So-called direct polycondensation method can be adopted in melt polymerization method to take, and so-called ester interchange polycondensation method can be adopted again.

In other words,

When melt polymerization method is explained more concretely, for example, esterification or transesterification succeeds in getting the diol which is based on aromatic system dicarboxylic acid which is based on terephthalic acid or this or these ester derivative, ethylene glycol or this, aliphatic system  $\alpha$  - hydroxy carboxylic acid or the ester derivative, the polyfunctional chemical agent which, even more particularly, contain carboxyl group or hydroxyl group more than 3 by a case at the same time or consecutively, and polymer is formed in these early days, while preferably temperature of higher than the melting point adds stirring to vacuo or an inert gas circulation bottom at 200-280 degrees Celsius in this next, a method to polymerize can be exemplified.

In addition,

Cocondensation polyester of the present invention can be produced by making extend molecular weight because solid phase polymerization does polyester by melt polymerization method to take more.

When solid phase polymerization method to take is explained concretely, for example, grain refining succeeds in getting polyester by melt polymerization method, preferably vacuo or an inert gas circulation bottom can adopt a method to hold at 160-240 degrees Celsius temperature of less than or equal to melting point in it.

Cocondensation polyester of the present invention can be used as a film, an abrasive sheet, fiber, a container, material of compact of, in addition, various kinds of shape in condition of non-drawing by a normal forming process.

Even more particularly,

When it is molded as a film, an abrasive sheet, a container in a drawing state, compact, even more particularly, superior gas barrier characteristics is got by the cocondensation polyester.

Next,

Drawing thing of cocondensation polyester of the present invention is explained.

To drawing thing of cocondensation polyester of the present invention, there are monaxial stretching thing and biaxial stretching thing, the morphology may be film, sheet, fiber, which of blow molding vessel.

Here,

When drawing thing of the cocondensation polyester is the thing which can leave monaxial stretching, preferably particularly preferably, as for the draw magnification, there is usually 1.2 - 7 times in the range of 1.5 - 6 times 1.1 - 8 times.

In addition,

When the drawing thing is the thing which can leave biaxial stretching, preferably particularly preferably, as for the draw magnification, there are 1.2 - 6 times in the range of 1.5 - 5 times normal 1.1 - 7 times in a longitudinal axis, preferably particularly preferably there is usually 1.2 - 6 times in the range of 1.1 - 5 times 1.1 - 7 times in cross direction.

The drawing thing can give heat setting depending on the purpose of use.

Even if, to drawing thing of cocondensation polyester of the present invention, appropriate quantity of various additive such as nucleating additive, inorganic filler, lubricant, slipping agent, anti-blocking drug, stabilizer, antistat, antifog additive, pigment blended if necessary by conventional polyester is blended, it is put, and it cannot be used.

For a method to produce drawing things of cocondensation polyester of the present invention, a well-known either method can be adopted conventionally.

In general terms,

After having cooled original molded form such as form of film thing, form of sheet thing or parison molded as polyester or this than composition including the as more necessary

additive to solidify in temperature in lower than glass transition point just or once, it is resembled, and it is heated again, and subsequently preferably drawing treatment is put for this Hara molded form in the range of the temperature that 50 degrees Celsius are high than glass transition point - glass transition point glass transition point - melting point.

Heat treatment is performed in high temperature than draft temperature - it for an appropriate short time to put heat setting for drawing thing.

After when original molded form was form of film thing or form of sheet thing, as a method to produce drawing things of cocondensation polyester of the present invention, having drawn in a method (monaxial stretching), the longitudinal axis that drew form of film thing or form of sheet thing 1 in an axial direction of non-drawing, after having done a method (biaxial stretching), biaxial stretching to draw in a method (biaxial stretching) longitudinal axis, even more particularly, to draw in abscissa direction and abscissa direction at the same time, after having done a method, the biaxial stretching which repeated sequential drawing in one, even more particularly, either direction, even more particularly, both direction can exemplify so-called vacuum forming methods which molds drawing as reduced pressure by what is done between the sky between a method to draw, form of film thing or form of sheet thing and things of die concretely.

In addition,

For example, drawing thing of these cocondensation polyester can produce polyethylene terephthalate in other resin and laminated morphology.

After, as such a production method, polyethylene terephthalate laminated original molded form of a film of the cocondensation polyester-shaped thing or form of abrasive sheet thing in original molded form of form of film or form of sheet of other resin and each monolayer or bilayer, a method to draw or a method, for example, to bond resinous form of film thing other than polyethylene terephthalate or form of sheet thing to drawing thing of the cocondensation polyester can be exemplified.

After original molded form was parison, and, for a method to produce drawing blow molding containers, having drawn parison of the temperature in a longitudinal axis, even more particularly, abscissa direction can exemplify methods (biaxial stretching blow molding) to draw by what blow molding does.

Even more particularly, the cocondensation polyester and the parison which, for example, is laminated from resin other than polyethylene terephthalate by each monolayer or bilayer are used in these drawing, and a method to produce the cocondensation polyester and the laminated blow molded articles that, for example, it is from resin other than polyethylene terephthalate by molding the drawing blow can be exemplified.

Because heat-resistant characteristic properties extends to drawing quality of cocondensation polyester of the present invention and can be superior to gas barrier characteristics, various kinds of field of application can utilize.

A biaxial stretching blow molding container made up of the particularly cocondensation

polyester is superior as vessel such as seasoning, oil, beer, alcoholic beverages such as sake, Coca-Cola, pop, cold drinks such as sap, cosmetic, detergent in what can be superior to gas barrier characteristics, but it is assumed that it is used as especially beer or vessel of a carbonated beverage, it is thin, and a radial thickness of vessel gets possible to be done, it can make extend a peak condition period again.

In addition,

When drawing thing of cocondensation polyester of the present invention is a drawn film-shaped thing, these can be used for use with electric insulation business, magnetic tape business, photographic film business, metal vapor deposition film business concretely.

Next,

It is explained by means of an example of the present invention concretely.

In addition,

In an example and a comparative example, the performance assessment performed according to the following methods.

Limiting viscosity of polyester used mixed solution (weight ratio) at phenol tetra chloro kelp grouper tongue 1:1, and it was measured at 25 degrees Celsius.

The composition of polyester was pursued by means of measuring a nuclear magnetic resonance spectrum of トリフロロ acetic acid medium.

In addition,

Glass transformation temperature of polyester used differential scanning type calorimeter, and it was demanded by measuring with rate of temperature increase of 10 degrees Celsius / min.

In addition,

Abrasive sheet of polyester, oriented film or gas barrier characteristics of a drawing bottle used product made in モコン (MOCON) company Oki ti tolane (OXTRAN) apparatus as oxygen gas dialytic coefficient, and carbonic acid gas dialytic coefficient used product made in モコン (MOCON) company permanent tolane (PERMATRAN) C-IV apparatus again, and it was measured at each 25 degrees Celsius.

Mixed solution of germanium dioxide 0.05g and tetraethylammonium hydroxide 20% aqueous solution 0.23g is added in example 1 terephthalic acid 398.6g, ethylene glycol 178.8g and a mixture of glycolic acid 27.4g, 3.5 time esterification reaction is performed at nitrogen compression bottom 230 degrees Celsius of 2kg/cm<sup>2</sup> - 245 degrees Celsius in a stirring bottom, removal did aqua to produce in the system outside.

Then, trimethylphosphate 0.22g can be written in a stirring bottom after addition to a produced ester apparition for one hour, and reaction system is raised to 270 degrees Celsius from 250 degrees Celsius, and pressure is done in reduced pressure from normal pressure to 1mmHg, while removal does ethylene glycol, even more particularly, to produce in 1.5 time, 270 degrees Celsius, 1mmHg, it was reacted.

In this way,

The copolyester which assumed provided terephthalic acid, ethylene glycol and glycolic acid raw materials was colorless transparence, and the limiting viscosity of this copolyester was 0.69dl/g again.

Even more particularly, content of constituent unit of terephthalic acid in this copolyester, ethylene glycol and glycolic acid was each 46.6 mol %, 45.3 mol %, 6.8 mol %, and the glass transformation temperature of this copolyester was 67 degrees Celsius again.

Even more particularly, the sheet which pressed this copolyester after desiccation in 10 degrees Celsius low temperature than glass transformation temperature for under vacuum 20 hours was made, and a product made in the gas barrier was measured.

As a result,

As for the oxygen gas dialytic coefficient, the carbon dioxide dialytic coefficient was 17ml / mm / m<sup>2</sup> / day / atm 1.9ml / mm / m<sup>2</sup> / day / atm again.

Conventional method was obeyed than one comparative example terephthalic acid and ethylene glycol, and polyethylene terephthalate of limiting viscosity 0.70dl/g was produced.

As for example 1 of this polyethylene terephthalate and the oxygen gas dialytic coefficient of the press sheet which, in similar fashion, was made, the carbonic acid gas dialytic coefficient was 25ml / mm / m<sup>2</sup> / day / atm 4.5ml / mm / m<sup>2</sup> / day / atm again.

Copolyester was synthesized by means of a method same as example 1 except that example 2 terephthalic acid 398.6g, ethylene glycol 178.8g, glycolic acid 18.3g were used.

As for the limiting viscosity of this copolyester, as for the content of each constituent unit of terephthalic acid in this copolyester, ethylene glycol and glycolic acid, the glass transformation temperature of this copolyester was 69 degrees Celsius each 47.6 mol %, 45.9 mol %, and 4.7 mol %, 0.75dl/g again again.

Even more particularly, example 1 of this copolyester and the carbon dioxide dialytic coefficient of the press sheet which, in similar fashion, was made were 20ml / mm / m<sup>2</sup> / day / atm.

Copolyester was synthesized by means of a method same as example 1 except that two comparative example terephthalic acid 398.6g, ethylene glycol 178.8g and glycolic acid 7.3g were used.

0.74dl/g again terephthalic acid in this copolyester, ethylene glycol extended to limiting viscosity of this copolyester, and content of each ingredient unit of glycolic acid was each 49.1 mol %, 47.4 mol % and 1.9 mol %, and the glass transformation temperature of this copolyester was 71 degrees Celsius again.

However,

It was 24ml / mm / m<sup>2</sup> / day / atm when carbon dioxide dialytic coefficient of a press sheet made by means of a method same as example 1 of this copolyester was measured, and it was the value that did not change with a value of press sheet of ポリエチテンテレフタレート shown to comparative example 1 almost.

Copolyester was synthesized by means of a method same as example 1 except that example

3 terephthalic acid 398.6g, ethylene glycol 178.8g and glycolic acid 7.3g were used.

As for the limiting viscosity of this copolyester, each 35.7 mol %, 33.9 mol %, amounted to content of each constituent unit of 0.67dl/g, again terephthalic acid in this copolyester, ethylene glycol and glycolic acid, and, 28.4%, the glass transformation temperature of this copolyester was 56 degrees Celsius again.

Even more particularly, the carbon gas dialytic coefficient of the press sheet that this copolyester made same as example 1 was 9.6ml / mm / m<sup>2</sup> / day / atm.

Copolyester was synthesized by means of a method same as example 1 except that three comparative example terephthalic acid 398.6g, ethylene glycol 178.6g and glycolic acid 246.4g were used.

As for the limiting viscosity of this copolyester, each 30.0 mol %, 27.7 mol %, amounted to content of each constituent unit of 0.65dl/g, again terephthalic acid in this copolyester, ethylene glycol and glycolic acid, and, 40.1%, the glass transformation temperature of this copolyester was 39 degrees Celsius again.

Even more particularly, after having dried same as example 1 of this copolyester, press sheet was made.

However,

Strength was weak, and the provided press sheet was not able to measure gas barrier characteristics so that a crack occurred.

Example 1 and the copolyester which assumed terephthalic acid, ethylene glycol and lactic acid material similarly were synthesized except that lactic acid 32.4g were used in substitution for four five example glycolic acid.

0.70dl/g, again terephthalic acid in this copolyester extended to limiting viscosity of this copolyester, and content of each ingredient unit of lactic acid was each 46.6 mol %, 45.2 mol %, and 6.9 mol %, and the glass transformation temperature of this copolyester was 65 degrees Celsius again.

Even more particularly, example 1 of this copolyester and the carbon dioxide dialytic coefficient of the press sheet which, in similar fashion, was made were 18ml / mm / m<sup>2</sup> / day / atm.

The copolyester which assumed  $\alpha$  - hydroxybutyric acid raw materials in substitution for six example glycolic acid was synthesized.

0.68dl/g, again terephthalic acid in this copolyester, ethylene glycol extended to limiting viscosity of this copolyester, and content of each constituent unit of  $\alpha$  - hydroxybutyric acid was each 46.5 mol %, 45.1 mol %, and 6.9%, and the glass transformation temperature of this copolyester was 63 degrees Celsius again.

Even more particularly, example 1 of this copolyester and the carbon dioxide dialytic coefficient of the press sheet which, in similar fashion, was made were 20ml / mm / m<sup>2</sup> / day / atm.

Example 1 and the copolyester which assumed terephthalic acid, isophthalic acid, ethylene

glycol and glycolic acid material similarly were synthesized except that a mixture with terephthalic acid 358.7g and isophthalic acid 39.9g was used in substitution for seven example terephthalic acid.

0.74dl/g, again terephthalic acid in this copolyester, isophthalic acid, ethylene glycol extended to limiting viscosity of this copolyester, and content of each constituent unit of glycolic acid was each 41.9 mol %, 4.7 mol %, 45.0 mol % and 6.8%, and the glass transformation temperature of this copolyester was 62 degrees Celsius again.

Even more particularly, example 1 of this copolyester and the carbon dioxide dialytic coefficient of the press sheet which, in similar fashion, was made were 14ml / mm / m<sup>2</sup> / day / atm.

Example 1 and the copolyester which assumed terephthalic acid, ethylene glycol, neopentyl glycol and glycolic acid material similarly were synthesized except that a mixture with ethylene glycol 164.5g and neopentyl glycol 20.3g was used in substitution for eight example ethylene glycol.

0.73dl/g, again terephthalic acid in this copolyester, ethylene glycol, neopentyl glycol extended to limiting viscosity of this copolyester, and content of each constituent unit of glycolic acid was each 46.5 mol %, 41.2 mol %, 3.6 mol % and 6.8%, and the glass transformation temperature of this copolyester was 64 degrees Celsius again.

Even more particularly, example 1 of this copolyester and the carbon dioxide dialytic coefficient of the press sheet which, in similar fashion, was made were 17ml / mm / m<sup>2</sup> / day / atm.

Example 1 and the copolyester which assumed terephthalic acid, ethylene glycol, bis (four -  $\beta$  - hydroxyethoxy phenyl) sulfone and glycolic acid material similarly were synthesized except that mixture with ethylene glycol 160.9g and screw (four - hydroxyethoxy phenyl) sulfone 81.2g was used in substitution for nine example ethylene glycol.

0.74dl/g, again terephthalic acid in this copolyester, ethylene glycol, screw (four -  $\beta$  - hydroxyethoxy phenyl) sulfone extended to limiting viscosity of this copolyester, and content of each constituent unit of glycolic acid was each 46.5 mol %, 40.2 mol %, 4.5 mol % and 6.8 mol %, and the glass transformation temperature of this copolyester was 82 degrees Celsius again.

Even more particularly, example 1 of this copolyester and the carbon dioxide dialytic coefficient of the press sheet which, in similar fashion, was made were 18ml / mm / m<sup>2</sup> / day / atm.

Example 1 and the copolyester which assumed terephthalic acid, トリメット acid, ethylene glycol and glycolic acid material similarly were synthesized except that a mixture with terephthalic acid 398.6g and trimerit acid 1.51g was used in substitution for ten example terephthalic acid.

0.68dl/g, again terephthalic acid in this copolyester, ethylene glycol extended to limiting viscosity of this copolyester, and content of each constituent unit of glycolic acid was

each 46.3 mol %, 45.1 mol %, and 6.9 mol %, and the glass transformation temperature of this copolyester was 67 degrees Celsius again.

Even more particularly, example 1 of this copolyester and the carbon gas dialytic coefficient of the press sheet which, in similar fashion, was made were 16ml / mm / m<sup>2</sup> / day / atm.

Example 1 and the copolyester which assumed terephthalic acid, ethylene glycol, glycerin and glycolic acid material similarly were synthesized except that a mixture with ethylene glycol 178.8g and glycerin 0.80g was used in substitution for 11 example ethylene glycol.

As for the limiting viscosity of this copolyester, 0.65dl/g, again terephthalic acid in this copolyester, ethylene glycol, content of each constituent unit of glycolic acid were each 46.5 mol %, 44.5 mol %, and 6.9 mol %, and the glass transformation temperature of this copolyester was 67 degrees Celsius again.

Even more particularly, example 1 of this copolyester and the carbon dioxide dialytic coefficient of the press sheet which, in similar fashion, was made were 16ml / mm / m<sup>2</sup> / day / atm.

Example 1 and the copolyester which assumed terephthalic acid, ethylene glycol, 1,1,1-trimethylol ethane and glycolic acid material similarly were synthesized except that mixture with ethylene glycol 178.8g and 1,1,1-trimethylol ethane 0.87g was used in substitution for 12 example ethylene glycol.

Terephthalic acid in 0.67dl/g of this copolyester, ethylene glycol extended to limiting viscosity of this copolyester, and content of each constituent unit of glycolic acid was each 46.5 mol %, 45.5 mol %, and 6.8 mol %, and the glass transformation temperature of this copolyester was 66 degrees Celsius again.

Even more particularly, example 1 of this copolyester and the carbon dioxide dialytic coefficient of the press sheet which, in similar fashion, was made were 16ml / mm / m<sup>2</sup> / day / atm.

Example 1 and the copolyester which assumed terephthalic acid, ethylene glycol, pentaerythritol and glycolic acid material similarly were synthesized except that a mixture with ethylene glycol 178.8g and pentaerythritol 0.65g was used in substitution for 13 example ethylene glycol.

Terephthalic acid in this copolyester, ethylene glycol extended to limiting viscosity of this copolyester 0.67dl/g again, and content of each ingredient unit of glycolic acid was each 46.6 mol %, 44.9 mol %, and 6.8 mol %, and the glass transformation temperature of this copolyester was 68 degrees Celsius again.

Even more particularly, example 1 of this copolyester and the carbon dioxide dialytic coefficient of the press sheet which, in similar fashion, was made were 17ml / mm / m<sup>2</sup> / day / atm.

After it was done, and synthesized limiting viscosity crystallized under dry nitrogen atmosphere at 150 degrees Celsius in material and the copolyester which did in terephthalic



acid of 0.70dl/g, ethylene glycol and glycolic acid melt polymerization in a condition same as 14 example example 1 for two hours, it was held at 190 - 200 degrees Celsius in a dry nitrogen ventilating current bottom for 12 hours, and solid phase polymerization was performed.

In this way,

As for the limiting viscosity of provided solid phase polymerization copolyester, the glass transformation temperature of this copolyester was 69 degrees Celsius 0.83dl/g again.

Even more particularly, this solid phase polymerization copolyester was used, and the carbonic acid gas dialytic coefficient of example 1 and the press abrasive sheet which, in similar fashion, was made was 16ml / mm / m<sup>2</sup> / day / atm.

After it was done, and synthesized limiting viscosity crystallized under dry nitrogen atmosphere at 150 degrees Celsius in material and the copolyester which did in terephthalic acid of 0.70dl/g, ethylene glycol and glycolic acid melt polymerization in a condition same as 15 example example 1 for two hours, it was held in an under vacuum of less than or equal to 1mmHg at 190 - 210 degrees Celsius for 12 hours, and solid phase polymerization was performed.

In this way,

As for the limiting viscosity of provided solid phase polymerization copolyester, the glass transformation temperature of this copolyester was 69 degrees Celsius 1.20dl/g again.

Even more particularly, the carbon dioxide dialytic coefficient of a press sheet made same as example 1 of this solid phase polymerization copolyester was 15ml / mm / m<sup>2</sup> / day / atm.

The copolyester which melt polycondensation was performed in example 1 and same condition except that four comparative example pressure force did length of time of dissolution polycondensation in 1mmHg for 30 minutes, and assumed terephthalic acid, ethylene glycol and glycolic acid material was synthesized.

Limiting viscosity of this copolyester was 0.38dl/g, and the glass transformation temperature of this copolyester was 65 degrees Celsius again.

Even more particularly, manufacture of press sheet of copolyester was tried in a condition same as example 1.

However,

Because press sheet after manufacture was very fragile, and a crack entered, it was not possible for the measurement of gas barrier characteristics.

After it was done, and synthesized limiting viscosity crystallized under dry nitrogen atmosphere at 150 degrees Celsius in material and the copolyester which did in terephthalic acid of 0.70dl/g, ethylene glycol and glycolic acid melt polymerization in a condition same as five comparative example example 1 for two hours, it was held in an under vacuum of less than or equal to 1mmHg at 200 degrees Celsius - 210 degrees Celsius for 36 hours, and solid phase polymerization was performed.

In this way,

The limiting viscosity of provided solid phase polymerization copolyester was 1.77dl/g. As thus described,

Extended period will be needed for solid phase polymerization very much so that limiting viscosity gets copolyester more than 1.8dl/g, at first it was conceivable with an aspect of economy when preferred.

Even more particularly, the press sheet that some thickness was different was provided by means of a place when manufacture of press sheet of this copolyester was tried in a condition same as example 1.

Copolyester of 16 example example 1 is used, and press sheet of 200  $\mu$  is made, even more particularly, biaxial stretching apparatus was used, and it was drawn at 85 degrees Celsius to each 3 times in a longitudinal axis and abscissa direction at the same time, and biaxial oriented film of about 22 mean thickness  $\mu$  was made.

About 3 differences with maximum value and minimum value of thickness of this biaxial oriented film were  $\mu$ .

Even more particularly, oxygen gas dialytic coefficient of this biaxial oriented film was 1.1ml / mm / m<sup>2</sup> / day / atm, and the carbon dioxide dialytic coefficient was 12ml / mm / m<sup>2</sup> / day / atm again.

Biaxial oriented film of about 22 level-off thickness  $\mu$  was made with example 16 similarly except that polyethylene terephthalate of six comparative example comparative examples 1 was used, and it was drawn at 90 degrees Celsius.

About 3 differences with maximum value and minimum value of thickness of this biaxial oriented film were  $\mu$ .

Even more particularly, oxygen gas dialytic coefficient of this biaxial oriented film was 2.6ml / mm / m<sup>2</sup> / day / atm, and the carbon dioxide dialytic coefficient was 18ml / mm / m<sup>2</sup> / day / atm again.

Copolyester of 17 example examples 4 was used, and biaxial oriented film of about 22 level-off thickness  $\mu$  was made with example 16 similarly.

About 3 differences with maximum value and minimum value of thickness of this biaxial oriented film were  $\mu$ .

Even more particularly, the carbon dioxide dialytic coefficient of this biaxial oriented film was 9.3ml / mm / m<sup>2</sup> / day / atm.

Copolyester of 18 example examples 5 was used, and biaxial oriented film of about 22 level-off thickness  $\mu$  was made with example 16 similarly.

About 3 differences with maximum value and minimum value of thickness of this biaxial oriented film were  $\mu$ .

Even more particularly, the carbon dioxide dialytic coefficient of this biaxial oriented film was 13ml / mm / m<sup>2</sup> / day / atm.

Copolyester of 19 example examples 12 was used, and biaxial oriented film of about 22 level-off thickness  $\mu$  was made with example 16 similarly.

About 2 differences with maximum value and minimum value of thickness of this biaxial oriented film were  $\mu$ .

Even more particularly, the carbon dioxide dialytic coefficient of this biaxial oriented film was 12ml / mm / m<sup>2</sup> / day / atm.

Copolyester of 20 example examples 14 was used, and biaxial oriented film of about 22  $\mu$ m level-off thickness was made with example 16 similarly.

About 2 differences with maximum value and minimum value of thickness of this biaxial oriented film were  $\mu$ .

Even more particularly, the carbon dioxide dialytic coefficient of this biaxial oriented film was 11ml / mm / m<sup>2</sup> / day / atm.

Press sheet of about 200  $\mu$  of polyethylene terephthalate in press sheet and comparative example 6 of about 200  $\mu$  of material and the copolyester which did could be put on top of one another in terephthalic acid in 21 example examples 16, ethylene glycol and glycolic acid, and it continued, and, even more particularly, a pressing was done, and press sheet of bilayer of thickness about about 200  $\mu$  was made.

The adhesion with the copolyester layer and the polyethylene terephthalate layer of press sheet of this fortune bilayer was good.

Even more particularly, biaxial stretching did press sheet of this bilayer in a condition same as example 16 at the same time, and biaxial oriented film of about 22 mean thickness  $\mu$  was made.

As for the copolyester layer and the thickness of the polyethylene terephthalate layer of this biaxial oriented film, as for the copolyester layer and the polyethylene terephthalate layer, what was drawn uniformly both was checked by both having been about 11  $\mu$ .

In addition,

The copolyester layer and adhesion properties with the polyethylene terephthalate layer of this biaxial oriented film were good, too.

Even more particularly, the carbon dioxide dialytic coefficient of this biaxial oriented film was 14ml / mm / m<sup>2</sup> / day / atm.

Terephthalic acid, ethylene glycol and the limiting viscosity which assumed a glycolic acid raw materials produced copolyester of 0.71dl/g in a condition same as 22 example example 1 in large quantities.

Injection molding does this copolyester, and preforming product (a cold parison tube) is made, even more particularly, heating apparatus of far infrared was used, and this preforming product was heated to 85 degrees Celsius - 90 degrees Celsius, and drawing blow making machine was used in this, and it was drawn, and  $\mu$ , internal space molded about 11 drawing bottle as about 2.5 times length, side about 4.3 times minimum radial thickness part 300.

It was each 0.5ml / day / bottle / atm and 2.6ml / day / bottle / atm when oxygen gas

penetrating power of this drawing bottle and carbon dioxide penetrating power were measured next.

Complex limiting viscosity used polyethylene terephthalate of 0.71dl/g in a condition same as seven comparative example comparative examples 1, and it was molded same as example 22, and  $\mu$ , internal space made about 1 liter drawing bottle minimum radial thickness 300.

Oxygen gas penetrating power of this drawing bottle was 1.1ml / day / bottle / atm, and the carbon dioxide penetrating power was 4.0ml / day / bottle / atm again.

At first injection molding did material and the copolyester which did in terephthalic acid of example 22, ethylene glycol and glycolic acid an act in injection molding of polyethylene terephthalate of comparative example 7 example 23 again next, and polyethylene terephthalate layer was wall, and copolyester layer was lateral, and each thickness made preforming product comprising about 1.5mm both.

Drawing blow making machine was used same as example 22, and this preforming product was drawn carelessly, and material and about 150 copolyester layer which did were  $\mu$  in terephthalic acid, ethylene glycol and glycolic acid  $\mu$  about 150 polyethylene terephthalate layer of minimum radial thickness part again, and internal space made about 1l drawing bottle.

Oxygen gas penetrating power of this drawing bottle was 0.8ml / day / bottle / atm, and the carbon dioxide penetrating power was 3.2ml / day / bottle / atm again.

⑩ 日本国特許庁 (JP)  
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開  
昭59—215319

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 G 63/60

識別記号

庁内整理番号  
6537—4 J

⑬ 公開 昭和59年(1984)12月5日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 13 頁)

⑭ 共縮合ポリエステルおよびその延伸物

① 特 願 昭58—89991

② 出 願 昭58(1983)5月24日

⑦ 発 明 者 谷津忠男

岩国市室の木町四丁目69番14号

⑧ 発 明 者 中野貴幸

大竹市御園一丁目2番3号

⑨ 出 願 人 三井石油化学工業株式会社

東京都千代田区霞が関3丁目2  
番5号

④ 代 理 人 弁理士 山口和

明 細 書

1. 発明の名称

共縮合ポリエステルおよびその延伸物

2. 特許請求の範囲

- (1) (a) テレフタル酸成分単位を主成分とする芳香族系ジカルボン酸成分単位が30ないし49モル%、  
(b) エチレングリコール成分単位を主成分とするジオール成分単位が30ないし49モル%、  
(c) 炭素原子数が5以下の脂肪族系 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸成分単位が2ないし40モル%、および  
(d) 炭素原子数が3ないし15の範囲にありかつ3個以上のカルボキシル基またはヒドロキシ基を有する多官能性成分単位が0ないし5モル%、  
から構成される実質上線状の共縮合ポリエステルであつて、その物性が  
(e) 極限粘度〔 $\eta$ 〕が0.4ないし1.8 dl/g

の範囲にあること、および

(f) ガラス転移点が40ないし100℃の範囲にあること、  
を特徴とする共縮合ポリエステル。

- (2) (a) テレフタル酸成分単位を主成分とする芳香族系ジカルボン酸成分単位が30ないし49モル%、  
(b) エチレングリコール成分単位を主成分とするジオール成分単位が30ないし49モル%、  
(c) 炭素原子数が5以下の脂肪族系 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸成分単位が2ないし40モル%、および  
(d) 炭素原子数が3ないし15の範囲にありかつ3個以上のカルボキシル基またはヒドロキシ基を有する多官能性成分単位が0ないし5モル%、  
から構成される実質上線状の共縮合ポリエステルであつて、その物性が  
(e) 極限粘度〔 $\eta$ 〕が0.4ないし1.8 dl/g

の範囲にあること、および

(f) ガラス転移点が40ないし100℃の範囲にあること

を特徴とする共縮合ポリエステルの延伸物。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、熔融成形に優れ、機械的強度、透明性およびガスバリアー性に優れた容器用の素材として適した性能を有する共縮合ポリエステルおよびその延伸物に関するものである。

従来、調味料、油、ビール、日本酒などの酒類、炭酸飲料など清涼飲料、化粧品、洗剤などの容器素材としてはガラスが広く使用されていた。しかし、ガラス容器はガスバリアー性にはすぐれているが、製造コストが高いため通常使用後の空容器を回収し、循環再使用方法が採用されていた。しかしながら、ガラス容器は重いので運送経費がかさむことの他に、破損し易く、取り扱いに不便であるな

どの欠点があつた。

ガラス容器の前述の欠点を解消するものとしてガラス容器から種々のプラスチック容器への転換が拡大しつつある。その素材としては、貯蔵品目の種類およびその使用目的に応じて種々のプラスチックが採用されている。これらのプラスチック素材のうちで、ポリエチレンテレフタレートはガスバリアー性および透明性に優れているので調味料、清涼飲料、洗剤、化粧品などの容器の素材として採用されている。しかし、これらのうちでも最も厳しいガスバリアー性の要求されるビールおよび炭酸飲料の容器の場合には、ポリエチレンテレフタレートでもまだ充分であるとは言えず、これらの容器に使用するためには肉厚を増すことによつてガスバリアー性を向上させなければならなかつた。現在、ポリエステル容器への需要は増々増大しつつあるが、これらの用途を拡大するためにはガスバリアー性に優れかつ熔融成形性に優れたポリエステルが強く要望されている。

従来、種々のポリエステルが知られており、こ

れらのポリエステルのうちでポリエチレンテレフタレートが最も広く利用されているが、該ポリエチレンテレフタレートを製造する際に第三成分を共縮重合させた改質ポリエチレンテレフタレートも種々提案されている。これらの改質ポリエチレンテレフタレートの中で、第三成分として脂肪族系ヒドロキシカルボン酸を共縮重合させる方法も多くの文献に提案されている（たとえば、特公昭39-26016号公報、特公昭43-1632号公報、特公昭43-13232号公報、特公昭47-28119号公報、特公昭47-45198号公報、特公昭49-5633号公報、特公昭49-42918号公報、特公昭50-2196号公報、特公昭50-4040号公報、特公昭50-38648号公報；特公昭49-6554号公報、特公昭50-15510号公報、特公昭53-1320号公報、その他など）。これらの共縮合改質ポリエチレンテレフタレートでは第三成分の脂肪族系ヒドロキシカルボン酸の共縮合組成さえも明確に示されていないものも多く、

また脂肪族系ヒドロキシカルボン酸として $\beta$ -ヒドロキシプロピオン酸や $\epsilon$ -ヒドロキシカプロン酸などの $\alpha$ 位以外にヒドロキシル基を有するヒドロキシカルボン酸を共縮合したポリエチレンテレフタレートも提案されている。これらの共縮合改質ポリエチレンテレフタレートからブロー成形により二軸延伸容器を成形しても、ガスバリアー性および熔融成形性に優れた性能の容器は得られない。たとえば、前記先行技術文献の中で特公昭39-26016号公報にはテレフタル酸成分単位1モルに対して0.02ないし0.6モルの範囲の脂肪族系ヒドロキシカルボン酸、具体的には $\beta$ -ヒドロキシプロピオン酸および0.00002ないし0.01モルの範囲の多官能性架橋剤成分単位を共縮合した改質ポリエチレンテレフタレートが提案されており、特公昭50-38648号公報には全構成成分の20ないし70重量%の範囲の $\epsilon$ -ヒドロキシカプロン酸成分単位を含有するポリエチレンテレフタレートが提案されているが、これらの改質ポリエチレンテレフタレートから成形された二軸延

伸容器はいずれもガスバリアー性が充分とはいえない。

本発明者らは、ポリエチレンテレフタレートからなる延伸ブロー成形容器に関する技術が前記状況にあることを認識し、ガスバリアー性および熔融成形性に優れかつ延伸ブロー成形容器として優れた性能を発揮することのできる改質ポリエチレンテレフタレートの開発を検討した結果、特定の脂肪族系 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸成分単位および特定の多官能性成分単位を共縮重合させることによつて得られる特定の組成の共縮合ポリエチレンテレフタレートが新規重合体であり、該共縮合ポリエチレンテレフタレートから成形された延伸ブロー容器が前記目的を達成することを見出し、本発明に到達した。

本発明を概説すれば、本発明は、

- (a) テレフタル酸成分単位を主成分とする芳香族系ジカルボン酸成分単位が30ないし49モル%、
- (b) エチレングリコール成分単位を主成分とするジオール成分単位が30ないし49モル%、

である場合もあるし、テレフタル酸を主成分とする芳香族系ジカルボン酸成分単位(a)、エチレングリコール成分を主成分とするジオール成分単位(b)、脂肪族系 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸成分単位(c)および多官能性成分単位(d)からなる四元系共縮合ポリエステルである場合もある。いずれの場合にも、本発明の共縮合ポリエステルは前記各成分単位の隣接したカルボキシル基とヒドロキシル基とが縮合して結合を形成することによつてポリマー分子鎖を形成している。該共縮合ポリエステルの分子末端は前記いずれの成分単位が配置されていてもよく、またその分子末端に存在するカルボキシル基は他の低級アルコールによつてエステル化されている場合もあるし、同様に分子末端に存在するヒドロキシル基は他の低級カルボン酸によつてエステル化されている場合もあり得る。また、該共縮合ポリエステルの構成するエチレングリコール成分単位を主成分とするジオール成分単位(b)はその少量部分(たとえば5モル%以下)がジエチレングリコール成分単位のように、ジオール成分単位同志

(c) 炭素原子数が5以下の脂肪族系 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸成分単位が2ないし40モル%、および

(d) 炭素原子数3ないし15の範囲にありかつ3個以上のカルボキシル基またはヒドロキシル基を有する架橋剤成分単位が0ないし5モル%、から構成される実質上線状の共縮合ポリエステルであつて、その物性が

(e) 共縮合ポリエステル( $\eta$ )が0.4ないし1.8 dl/gの範囲にあること、および

(f) ガラス転移点が40ないし100℃の範囲にあること、

を特徴とする共縮合ポリエステル、を第一の物質発明の要旨とし、該共縮合ポリエステルの延伸物を第二の物質発明の要旨とする。

本発明の共縮合ポリエステルは、テレフタル酸を主成分とする芳香族系ジカルボン酸成分単位(a)、エチレングリコールを主成分とするジオール成分単位(b)および脂肪族系 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸成分単位(c)からなる三元系の共縮合ポリエステル

の反応によるエーテル結合を含有するジオール成分単位を形成していても差しつかえない。

本発明の共縮合ポリエステルは実質上線状構造を有している。ここで、実質上線状構造とは直鎖状または分枝鎖を有する鎖状構造であることを意味し、ゲル状架橋構造(網状構造)を有しないことを意味する。このことは、本発明の共縮合ポリエステルがp-クロルフェノール、o-クロルフェノールあるいはフェノールとテトラフロロエタンとの混合溶媒に完全に溶解することによつて確認される。該共縮合ポリエステルが前記三構成成分からなる共縮合ポリエステルである場合には直鎖状であり、前記四構成成分からなる共縮合ポリエステルである場合には分枝鎖である。

本発明の共縮合ポリエステルの組成は、

- (a) テレフタル酸成分単位を主成分とする芳香族系ジカルボン酸成分単位が30ないし49モル%、好ましくは35ないし48モル%の範囲にあり、
- (b) エチレングリコール成分単位を主成分とするジオール成分単位が30ないし49モル%、好まし

くは35ないし48モル%の範囲にあり、

(c) 炭素原子数が5以下の脂肪族系 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸成分単位が2ないし40モル%、好ましくは4ないし30モル%の範囲にあり、および

(d) 炭素原子数が3ないし15の範囲にあり、かつ3個以上のカルボキシル基またはヒドロキシル基を有する多官能性成

分単位が0ないし5モル%、好ましくは0ないし4モル%の範囲である。該共縮合ポリエステルにおいて該脂肪族系 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸成分単位(c)の含有率が40モル%より大きくなると共に、該芳香族系ジカルボン酸成分単位(a)の含有率が30モル%より小さくなりかつジオール成分単位の含有率が30モル%より小さくなると該ポリエステルはもはや結晶性は示さず、またガラス転移点が低下する。このような、非晶性でかつガラス転移点が低いポリエステルは、熔融成形に先だつて必要な乾燥を経済的に行うことが困難となる。このため、該ポリエステルは熔融成形時に分子量が低下

しやすくなり、したがつて該ポリエステルから製造される成形品の機械強度が低下する。また、該脂肪族系 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸成分単位(c)の含有率が2モル%より小さくなると共に、該芳香族系ジカルボン酸成分単位(a)の含有率が49モル%より大きくなりかつエチレングリコール成分単位の含有率が49モル%より大きくなると、該ポリエステルおよびその延伸物のガスバリアー性が低下し、本発明の特徴であるポリエチレンテレフレートよりも優れたガスバリアー性が発現しなくなる。また、該共縮合ポリエステルの該多官能性成分単位の含有率が5モル%より大きくなると、該共縮合ポリエステルはゲル状構造を多く含むようになつて実質上線状でなくなり、その熔融成形性が低下するようになる。

本発明の共縮合ポリエステルは、極限粘度〔 $\eta$ 〕(25℃のフェノール・テトラフロロエタンの等量混合溶媒中で測定した値)が0.4ないし1.8dl/gの範囲にあることが必要であり、さらには0.5ないし1.5dl/gの範囲にあることが好ましく、そ

のガラス転移点が40ないし100℃の範囲にあることが必要であり、さらには45ないし95℃の範囲にあることが好ましい。該共縮合ポリエステルのその他の物性に関しては、その流動化開始温度が通常140ないし250℃、好ましくは150ないし240℃の範囲である。該共縮合ポリエステルの極限粘度〔 $\eta$ 〕が1.8dl/gより大きくなると該共縮合ポリエステルの熔融成形性が低下するようになり、0.4dl/gより小さくなると共縮合ポリエステルおよびその延伸物の機械強度が低下するようになる。

本発明の共縮合ポリエステルの構成する芳香族系ジカルボン酸成分単位(a)は、テレフタル酸成分単位を主成分とするものであり、その全芳香族系ジカルボン酸成分単位に対するテレフタル酸成分単位の割合は通常70ないし100モル%、好ましくは80ないし100モル%の範囲である。テレフタル酸成分単位以外の芳香族系ジカルボン酸成分単位としては、たとえばイソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタリンジカルボン酸などの炭素原子数が

8ないし12の芳香族系ジカルボン酸成分単位を例示することができる。

本発明の共縮合ポリエステルの構成するジオール成分単位(b)はエチレングリコールを主成分とするものであり、その全ジオール成分単位に対するエチレングリコール成分単位の割合は通常70ないし100モル%、好ましくは80ないし100モル%の範囲である。エチレングリコール以外のジオール成分単位としては、たとえば1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジオール、ジクロヘキサジメタノール、1,4-ビス( $\beta$ -ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,3-ビス( $\beta$ -ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、2,2'-ビス(4- $\beta$ -ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、ビス(4- $\beta$ -ヒドロキシエトキシフェニル)スルホンなどの炭素原子数が3ないし15のジオール成分を例示することができる。

本発明の共縮合ポリエステルの構成する炭素原子数が5以下の脂肪族系 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン



酸成分単位(c)としては、たとえば乳酸、グリコール酸、 $\alpha$ -ヒドロキシ $n$ -酪酸、 $\alpha$ -ヒドロキシ $n$ -酪酸、 $\alpha$ -ヒドロキシ $n$ -吉草酸などを例示することができるが、グリコール酸成分単位を構成成分とする共縮合ポリエステルおよびその延伸物はガスバリアー性にすぐれているのでとくに好ましい。該脂肪族系 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸成分単位の炭素原子数が6よりも大きくなつても、または $\alpha$ 位にヒドロキシル基を有しない脂肪族系ヒドロキシカルボン酸成分単位である場合には、いずれも共縮合ポリエステルおよびその延伸物のガスバリアー性は低い。

本発明の共縮合ポリエステルの構成する多官能性成分単位(c)は炭素原子数が3ないし15の範囲にある3個以上のカルボキシル基またはヒドロキシル基を有する3官能性以上の多官能性成分単位であり、カルボキシル基およびヒドロキシル基を合わせて3個以上有する多官能性成分単位をも包含する。該多官能性成分単位として具体的には、ト

リメリット酸、トリメシン酸、3,3',5,5'-テトラカルボキシジフェニルなどの芳香族系多塩基酸、ブタンテトラカルボン酸などの脂肪族系多塩基酸、フロログルシン、1,2,4,5-テトラヒドロキシベンゼンなどの芳香族系ポリオール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの脂肪族系ポリオールなどを例示することができる。

本発明の共縮合ポリエステルは、ポリエチレンテレフタレート of 製造に使用されている従来から公知の重合縮の方法に準じて製造することができる。

構成成分の芳香族系ジカルボン酸成分単位は、該芳香族系ジカルボン酸として反応系に供給することもできるし、そのジアルキルエステルとして供給することもできるし、また該芳香族系ジカルボン酸のビス $\beta$ -ヒドロキシエチルエステルとして供給することもできる。

また、構成成分の該ジオール成分単位としては、ジオールとして供給することもできるし、構成成

分の各カルボン酸のジオールエステルの形態で反応系に供給することもできる。

また構成成分の脂肪族系 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸成分単位は、該脂肪族系 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸として反応系に供給することもできるし、そのアルキルエステルとして供給することもできるし、またその $\beta$ -ヒドロキシエチルエステルとして供給することもできる。

共縮合時の触媒としては、ポリエチレンテレフタレートの製造に使用されている従来から公知の触媒を用いることができる。これらの触媒としてはアンチモン、ゲルマニウム、チタンなどの金属もしくはその化合物が使用できる。化合物の形態としては、酸化物、水酸化物、ハロゲン化物、無機酸塩、有機酸塩、錯塩、複塩、アルコール、フェノールなどがもちいられる。これらの触媒では、単独で使用することもできるし、また二種以上の混合物として用いることもできる。これらの触媒はエステル化反応あるいはエステル交換反応の初期の段階から反応系に供給することもでき

るし、また重縮合反応段階に移行する前に反応系に供給することもできる。

また、共縮合時には、ポリエチレンテレフタレートの製造時に使用されるエステル交換反応の触媒、ジエチレングリコールの生成抑制剤、熱安定剤、光安定剤、滑剤、顔料、染料などの各種添加剤を用いることができる。

これらのエステル交換反応の触媒としては、カルシウム、マグネシウム、リチウム、亜鉛、コバルト、マンガンなどの金属化合物を用いることができる。これらの化合物の形態としては酸化物、水酸化物、ハロゲン化物、無機酸塩、有機酸塩などが用いられる。またジエチレングリコールの抑制剤としてはトリエチルアミン、トリ $n$ -ブチルアミンなどのアミン類、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドなどの第四級アンモニウム化合物などを用いることができる。また熱安定剤などの安定剤としては、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、またはこれらのエステルの如きリン化合物を用いる

ことができる。

本発明の共縮合ポリエステルは従来から公知の熔融重合法により、さらに場合によつては熔融重合法ののち固相重合法を採用することによつて製造される。

かかる熔融重合法においてはいわゆる直接重合法を採用することもできるし、またいわゆるエステル交換重合法を採用することもできる。すなわち、熔融重合法をさらに具体的に説明すると、例えばテレフタル酸またはこれを主成分とする芳香族系ジカルボン酸もしくはこれらのエステル誘導体、エチレングリコールまたはこれを主成分とするジオール、脂肪族系 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸あるいはそのエステル誘導体、さらに場合によつてはカルボキシル基またはヒドロキシル基を3個以上含有する多官能性化合物を同時にあるいは逐次的にエステル化もしくはエステル交換反応せしめてこれらの初期重合体を形成し、つぎにこれをその融点以上の温度、好ましくは200～280℃で真空中もしくは不活性ガス流通下に攪拌を加え

ながら重合する方法を例示することができる。

また、本発明の共縮合ポリエステルはかかる熔融重合法によるポリエステルのさらに固相重合することによつて分子量を伸長させることによつて製造することができる。かかる固相重合法を具体的に説明すると、例えば、熔融重合法によるポリエステルを細粒化せしめ、それを融点以下の温度、好ましくは160～240℃で真空中もしくは不活性ガス流通下に保持する方法を採用することができる。

本発明の共縮合ポリエステルは通常の成形方法によりフィルム、シート、繊維、容器、その他種々の形状の成形体の素材として未延伸の状態で使用することもできる。さらに、該共縮合ポリエステルから延伸状態でフィルム、シート、容器として成形すると、ガスバリアー性がさらに優れた成形体がえられる。次に、本発明の共縮合ポリエステルの延伸物について説明する。

本発明の共縮合ポリエステルの延伸物には、一軸延伸物および二軸延伸物があり、その形態はフ

ィルム、シート、繊維、ブロー成形容器のいずれであつてもよい。ここで、該共縮合ポリエステルの延伸物が一軸延伸された物である場合には、その延伸倍率は通常1.1ないし8倍、好ましくは1.2ないし7倍、とくに好ましくは1.5ないし6倍の範囲である。また、該延伸物が二軸延伸された物である場合には、その延伸倍率は縦軸方向に通常1.1ないし7倍、好ましくは1.2ないし6倍、とくに好ましくは1.5ないし5倍の範囲であり、横方向に通常1.1ないし7倍、好ましくは1.2ないし6倍、とくに好ましくは1.1ないし5倍の範囲である。該延伸物はその使用目的に応じてヒートセットを施すことも可能である。

本発明の共縮合ポリエステルの延伸物には、必要に応じて従来のポリエステルに配合されている核剤、無機充填剤、滑剤、スリツブ剤、アンチブロッキング剤、安定剤、帯電防止剤、防曇剤、顔料などの各種の添加剤の適宜量が配合されていても差しつかえない。

本発明の共縮合ポリエステルの延伸物製造する

方法としては、従来から公知のいずれかの方法を採用することもできる。一般には、前記ポリエステルまたはこれにさらに必要に応じて前記添加剤を含む組成物より成形したフィルム状物、シート状物またはバリソンなどの原成形物をそのまま、あるいは一旦ガラス転移点以下の温度に冷却固化させたのちに再加熱して、次いでこの原成形物をガラス転移点ないし融点、好ましくはガラス転移点ないしガラス転移点よりも50℃高い温度の範囲で延伸処理が施される。延伸物にヒートセットを施すには、前記延伸温度ないしそれより高い温度で適宜の短時間加熱処理が行われる。

本発明の共縮合ポリエステルの延伸物製造する方法として、原成形物がフィルム状物またはシート状物である場合には、未延伸のフィルム状物またはシート状物を一軸方向に延伸する方法（一軸延伸）、縦軸方向に延伸した後さらに横軸方向に延伸する方法（二軸延伸）、縦軸方向および横軸方向に同時に延伸する方法（二軸延伸）、二軸延伸した後さらにいずれかの一方向に逐次延伸を

繰返す方法、二軸延伸した後にさらに両方向に延伸する方法、フィルム状物またはシート状物と金型との間の空間を減圧にすることによつて延伸成形するいわゆる真空成形法などを具体的に例示することができる。また、これらの共縮合ポリエステル延伸物は例えばポリエチレンテレフタレートなど他の樹脂と積層した形態で製造することも可能である。そのような製造方法として、該共縮合ポリエステルのフィルム状物またはシート状物の原成形物をポリエチレンテレフタレートなど他の樹脂のフィルム状またはシート状の原成形物と、それぞれ単層あるいは複層に積層したのち延伸する方法、あるいは該共縮合ポリエステルの延伸物に例えばポリエチレンテレフタレートなど他の樹脂のフィルム状物またはシート状物を接着する方法などを例示することができる。原成形物がバリソンであり、延伸ブロー成形容器を製造する方法としては、前記温度のバリソンを縦軸方向に延伸した後ブロー成形することによつてさらに横軸方向に延伸する方法（二軸延伸ブロー成形）などを

例示することができる。さらにこれらの延伸において該共縮合ポリエステルと例えばポリエチレンテレフタレートなどの他の樹脂とから、それぞれ単層あるいは複層に積層されたバリソンを用いて、前記の延伸ブロー成形することによつて、該共縮合ポリエステルと例えばポリエチレンテレフタレートなどの他の樹脂とから成る積層されたブロー成形品を製造する方法も例示することができる。

本発明共縮合ポリエステルの延伸物は、耐熱特性およびガスバリアー性に優れているので種々の用途に利用することができる。とくに該共縮合ポリエステルからなる二軸延伸ブロー成形容器はガスバリアー性に優れているので、調味料、油、ビール、日本酒などの酒類、コーラ、サイダー、ジュースなどの清涼飲料、化粧品、洗剤などの容器としてすぐれているが、とりわけビールまたは炭酸飲料の容器として使用するとし容器の肉厚を薄くすることが可能となり、また賞味期間を延長させることが可能となる。

また、本発明の共縮合ポリエステルの延伸物が

延伸されたフィルム状物である場合には、これらは具体的には電気絶縁用、磁気テープ用、写真フィルム用、金属蒸着フィルム用などの用途に使用することができる。

次に、本発明を実施例によつて具体的に説明する。なお、実施例および比較例において、性能評価は以下の方法に従つて行つた。

ポリエステルの極限粘度は、フェノール・テトラクロロエタン 1:1（重量比）混合溶液を用いて 25℃で測定した。ポリエステルの組成はトリフロロ酢酸溶液の核磁気共鳴スペクトルを測定することによつて求めた。また、ポリエステルのガラス転移温度は示差走査型熱量計を用いて、10℃/min の昇温速度で測定することによつて求めた。また、ポリエステルのシート、延伸フィルム、あるいは延伸ボトルのガスバリアー性は、酸素ガス透過係数はモコン（MOCON）社製オキシトラン（OXTRAN）装置を用いて、また炭酸ガス透過係数はモコン（MOCON）社製パーマトラン（PERMATRAN）C-2 装置を用いて、それぞれ 25℃で測定

した。

#### 実施例 1

テレフタル酸 398.6g、エチレングリコール 178.8g およびグリコール酸 27.4g の混合物に二酸化ゲルマニウム 0.05g とテトラエチルアンモニウムヒドロキシド 20% 水溶液 0.23g の混合溶液を添加し、2 kg/cm<sup>2</sup> の窒素加圧下 230℃ ないし 245℃ で 3.5 時間エステル化反応を攪拌下に行ない、生成する水を系外に留去した。ついで、生成したエステル化物にトリメチルホスフェート 0.22g を添加後、攪拌下に 1 時間をかけて反応系を 250℃ から 270℃ に昇温するとともに、圧力を常圧から 1 mmHg まで減圧にし、さらに 1.5 時間、270℃、1 mmHg で生成するエチレングリコールを留去しながら反応させた。このようにして得られたテレフタル酸、エチレングリコールおよびグリコール酸を原料とするコポリエステルは無色透明でありまたこのコポリエステルの極限粘度は 0.69 dl/g であつた。さらにこのコポリエステル中のテレフタル

酸、エチレングリコール、およびグリコール酸の成分単位の含量はそれぞれ46.6モル%、45.3モル%、6.8モル%であり、またこのコポリエステルのガラス転移温度は67℃であつた。さらにこのコポリエステルをガラス転移温度より10℃低い温度で減圧下20時間乾燥後プレスシートを作製して、そのガスバリアー性を測定した。その結果、酸素ガス透過係数は  $1.9 \text{ ml}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 、また炭酸ガス透過係数は  $17 \text{ ml}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ であつた。

#### 比較例 1

テレフタル酸とエチレングリコールとより常法にしたがつて極限粘度  $0.70 \text{ dl/g}$  のポリエチレンテレフタレートを製造した。このポリエチレンテレフタレートの実施例1と同様にして作製したプレスシートの酸素ガス透過係数は  $4.5 \text{ ml}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$  また炭酸ガス透過係数は  $25 \text{ ml}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$  であつた。

タル酸、エチレングリコールおよびグリコール酸の各成分単位の含量はそれぞれ49.1モル%、47.4モル%および1.9モル%であり、またこのコポリエステルのガラス転移温度は71℃であつた。しかし、このコポリエステルの実施例1と同様の方法によつて作製したプレスシートの炭酸ガス透過係数を測定したところ、 $24 \text{ ml}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$  であり、比較例1に示したポリエチレンテレフタレートのプレスシートの値とほとんど変わらない値であつた。

#### 実施例 3

テレフタル酸 398.6g、エチレングリコール 178.8g およびグリコール酸 7.3g を用いる以外は実施例1と同様の方法によつてコポリエステルを合成した。このコポリエステルの極限粘度は  $0.67 \text{ dl/g}$ 、またこのコポリエステル中のテレフタル酸、エチレングリコールおよびグリコール酸の各成分単位の含量はそれぞれ35.7モル%、33.9モル%および28.4モル%、またこのコポリエステル

#### 実施例 2

テレフタル酸 398.6g、エチレングリコール 178.8g、グリコール酸 18.3g を用いる以外は実施例1と同様の方法によつてコポリエステルを合成した。このコポリエステルの極限粘度は  $0.75 \text{ dl/g}$ 、またこのコポリエステルの中のテレフタル酸、エチレングリコールおよびグリコール酸の各成分単位の含量はそれぞれ47.6モル%、45.9モル%および4.7モル%、またこのコポリエステルのガラス転移温度は69℃であつた。さらにこのコポリエステルの実施例1と同様にして作製したプレスシートの炭酸ガス透過係数は  $20 \text{ ml}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$  であつた。

#### 比較例 2

テレフタル酸 398.6g、エチレングリコール 178.8g およびグリコール酸 7.3g を用いる以外は実施例1と同様の方法によつてコポリエステルを合成した。このコポリエステルの極限粘度は  $0.74 \text{ dl/g}$ 、またこのコポリエステルの中のテレフ

のガラス転移温度は56℃であつた。さらにこのコポリエステルの実施例1と同様にして作製したプレスシートの酸素ガス透過係数は  $9.6 \text{ ml}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$  であつた。

#### 比較例 3

テレフタル酸 398.6g、エチレングリコール 178.6g およびグリコール酸 246.4g を用いる以外は実施例1と同様の方法によつてコポリエステルを合成した。このコポリエステルの極限粘度は  $0.65 \text{ dl/g}$ 、またこのコポリエステル中のテレフタル酸、エチレングリコールおよびグリコール酸の各成分単位の含量はそれぞれ30.0モル%、27.7モル%および40.1モル%、またこのコポリエステルのガラス転移温度は39℃であつた。さらにさらにこのコポリエステルの実施例1と同様に乾燥したのちプレスシートを作製した。しかしながら得られたプレスシートは強度が弱く、クラックが発生するためにガスバリアー性を測定することができなかつた。

## 実施例 4

ビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレート508.5gおよびグリコキシド38.4gの混合物に実施例1と同じ二酸化ゲルマニウム0.04gとテトラエチルアンモニウムヒドロキシド20%水溶液との混合溶液0.20gおよびトリメチルホスフェート0.19gを用いて実施例1と同様の条件で熔融重合を行つてコポリエステルを合成した。このコポリエステルの極限粘度は0.72dl/g、またこのコポリエステル中のテレフタル酸、エチレングリコールおよびグリコール酸の各成分単位の含量はそれぞれ43.5モル%、41.6モル%および13.0モル%であり、またこのコポリエステルのガラス転移温度は66℃であつた。さらにこのコポリエステルの実施例1と同様にして作製したプレスシートの炭酸ガス透過係数は15 ml·mm/ml·day·atmであつた。

## 実施例 5

グリコール酸のかわりに乳酸32.4gを用いる以外は実施例1と同様にして、テレフタル酸、エ

チレングリコールおよび乳酸を原料とするコポリエステルを合成した。このコポリエステル極限粘度は0.70dl/g、またこのコポリエステル中のテレフタル酸および乳酸の各成分単位の含量はそれぞれ46.6モル%、45.2モル%および6.9モル%であり、またこのコポリエステルのガラス転移温度は65℃であつた。さらにこのコポリエステルの実施例1と同様にして作製したプレスシートの炭酸ガス透過係数は18 ml·mm/ml·day·atmであつた。

## 実施例 6

グリコール酸のかわりにα-ヒドロキシ酪酸を原料とするコポリエステルを合成した。このコポリエステルの極限粘度は0.68dl/g、またこのコポリエステル中のテレフタル酸、エチレングリコールおよびα-ヒドロキシ酪酸の各成分単位の含量はそれぞれ46.5モル%、45.1モル%および6.9モル%であり、またこのコポリエステルのガラス転移温度は63℃であつた。さらにこのコポリエステルの実施例1と同様にして作製したプレス

シートの炭酸ガス透過係数は  
20 ml·mm/ml·day·atmであつた。

## 実施例 7

テレフタル酸のかわりにテレフタル酸358.7gとイソフタル酸39.9gとの混合物を用いる以外は実施例1と同様にして、テレフタル酸、イソフタル酸、エチレングリコールおよびグリコール酸を原料とするコポリエステルを合成した。このコポリエステルの極限粘度は0.74dl/g、またこのコポリエステル中のテレフタル酸、イソフタル酸、エチレングリコールおよびグリコール酸の各成分単位の含量はそれぞれ41.9モル%、4.7モル%45.0モル%および6.8モル%でありまたこのコポリエステルのガラス転移温度は62℃であつた。さらにこのコポリエステルの実施例1と同様にして作製したプレスシートの炭酸ガス透過係数は  
14 ml·mm/ml·day·atmであつた。

## 実施例 8

エチレングリコールのかわりにエチレングリコール164.5gとネオペンチルグリコール20.3gとの混合物を用いる以外は実施例1と同様にしてテレフタル酸、エチレングリコール、ネオペンチルグリコールおよびグリコール酸を原料とするコポリエステルを合成した。このコポリエステルの極限粘度は0.73dl/g、またこのコポリエステル中のテレフタル酸、エチレングリコール、ネオペンチルグリコールおよびグリコール酸の各成分単位の含量はそれぞれ46.5モル%、41.2モル%、3.6モル%および6.8モル%であり、またこのコポリエステルのガラス転移温度は64℃であつた。さらにこのコポリエステルの実施例1と同様にして作製したプレスシートの炭酸ガス透過係数は  
17 ml·mm/ml·day·atmであつた。

## 実施例 9

エチレングリコールのかわりにエチレングリコール160.9gとビス(4-β-ヒドロキシエトキ

シフエニル) スルホン81.2g との混合物を用いる以外は実施例1と同様にしてテレフタル酸、エチレングリコール、ビス(4-ヒドロキシエトキシシフエニル) スルホンおよびグリコール酸を原料とするコポリエステルを合成した。このコポリエステルの極限粘度は $0.74 \text{ dl/g}$ 、またこのコポリエステル中のテレフタル酸、エチレングリコール、ビス(4- $\beta$ -ヒドロキシエトキシシフエニル) スルホンおよびグリコール酸の各成分単位の含量はそれぞれ46.5モル%、40.2モル%、4.5モル%および6.8モル%であり、またこのコポリエステルのガラス転移温度は $82^\circ\text{C}$ であつた。さらにこのコポリエステルの実施例1と同様にして作製したプレスシートの炭素ガス透過係数は $18 \text{ ml}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ であつた。

#### 実施例 10

テレフタル酸のかわりにテレフタル酸398.6g とトリメリット酸 1.51g との混合物を用いる以外は実施例1と同様にして、テレフタル酸、トリメ

グリコールおよびグリコール酸の各成分単位の含量はそれぞれ46.5モル%、44.5モル%および6.9モル%であり、またこのコポリエステルのガラス転移温度は $67^\circ\text{C}$ であつた。さらにこのコポリエステルの実施例1と同様にして作製したプレスシートの炭酸ガス透過係数は $16 \text{ ml}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ であつた。

#### 実施例 12

エチレングリコールのかわりにエチレングリコール178.8g と1,1,1-トリメチロールエタン0.87g との混合物を用いる以外は実施例1と同様にして、テレフタル酸、エチレングリコール、1,1,1-トリメチロールエタンおよびグリコール酸を原料とするコポリエステルを合成した。このコポリエステルの極限粘度は $0.67 \text{ dl/g}$ 、またはこのコポリエステルの中のテレフタル酸、エチレングリコールおよびグリコール酸の各成分単位の含量はそれぞれ46.5モル%、45.5モル%、および6.8モル%であり、またこのコポリエステルのガラス転移温度

リット酸、エチレングリコールおよびグリコール酸を原料とするコポリエステルを合成した。このコポリエステルの極限粘度は $0.68 \text{ dl/g}$ 、またこのコポリエステル中のテレフタル酸、エチレングリコール、およびグリコール酸の各成分単位の含量はそれぞれ46.3モル%、45.1モル%および6.9モル%であり、またこのコポリエステルのガラス転移温度は $67^\circ\text{C}$ であつた。さらにこのコポリエステルの実施例1と同様にして作製したプレスシートの炭素ガス透過係数は $16 \text{ ml}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ であつた。

#### 実施例 11

エチレングリコールのかわりにエチレングリコール178.8g とグリセリン 0.80g との混合物を用いる以外は実施例1と同様にしてテレフタル酸、エチレングリコール、グリセリンおよびグリコール酸を原料とするコポリエステルを合成した。このコポリエステルの極限粘度は $0.65 \text{ dl/g}$ 、またこのコポリエステル中のテレフタル酸、エチレン

は $66^\circ\text{C}$ であつた。さらにこのコポリエステルの実施例1と同様にして作製したプレスシートの炭酸ガス透過係数は $16 \text{ ml}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ であつた。

#### 実施例 13

エチレングリコールのかわりにエチレングリコール178.8g とペンタエリスリトール0.65g との混合物を用いる以外は実施例1と同様にして、テレフタル酸、エチレングリコール、ペンタエリスリトールおよびグリコール酸を原料とするコポリエステルを合成した。このコポリエステルの極限粘度は $0.67 \text{ dl/g}$ 、またこのコポリエステルの中のテレフタル酸、エチレングリコールおよびグリコール酸の各成分単位の含量はそれぞれ46.6モル%、44.9モル%および6.8モル%であり、またこのコポリエステルのガラス転移温度は $68^\circ\text{C}$ であつた。さらにこのコポリエステルの実施例1と同様にして作製したプレスシートの炭酸ガス透過係数は $17 \text{ ml}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ であつた。

## 実施例 14

実施例1と同じ条件で熔融重合して合成した、極限粘度が $0.70 \text{ dl/g}$ のテレフタル酸、エチレングリコールおよびグリコール酸を原料とするコポリエステルを、 $150^\circ\text{C}$ で2時間乾燥窒素雰囲気下で結晶化したのち、 $190$ ないし $200^\circ\text{C}$ で12時間乾燥窒素気流下に保持して固相重合を行つた。このようにして得られた固相重合コポリエステルの極限粘度は $0.83 \text{ dl/g}$ 、またこのコポリエステルのガラス転移温度は $69^\circ\text{C}$ であつた。さらにこの固相重合コポリエステルの実施例1と同様にして作製したプレスシートの炭酸ガス透過係数は $16 \text{ ml}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ であつた。

## 実施例 15

実施例1と同じ条件で熔融重合して合成した、極限粘度が $0.70 \text{ dl/g}$ のテレフタル酸、エチレングリコールおよびグリコール酸を原料とするコポリエステルを、 $150^\circ\text{C}$ で2時間乾燥窒素雰囲気下で結晶化したのち、 $190$ ないし $210^\circ\text{C}$ で12時間、

つた。

## 比較例 5

実施例1と同じ条件で熔融重合して合成した、極限粘度が $0.70 \text{ dl/g}$ のテレフタル酸、エチレングリコールおよびグリコール酸を原料とするコポリエステルを、 $150^\circ\text{C}$ で2時間乾燥窒素雰囲気下で結晶化したのち、 $200^\circ\text{C}$ でないし $210^\circ\text{C}$ で36時間 $1 \text{ mmHg}$ 以下の減圧下に保持して固相重合を行つた。このようにして得られた固相重合コポリエステルの極限粘度は $1.77 \text{ dl/g}$ であつた。このことより、極限粘度が $1.8 \text{ dl/g}$ 以上のコポリエステルを得るためには、固相重合には非常に長時間を要することとなりまず経済性の面で好ましくないと考えられた。さらにこのコポリエステルのプレスシートの作製を実施例1と同様の条件で試みたところ、場所によつて厚みが若干異なるプレスシートが得られた。

$1 \text{ mmHg}$ 以下の減圧下に保持して固相重合を行つた。このようにして得られた固相重合コポリエステルの極限粘度は $1.20 \text{ dl/g}$ 、またこのコポリエステルのガラス転移温度は $69^\circ\text{C}$ であつた。さらにこの固相重合コポリエステルの実施例1と同様にして作製したプレスシートの炭酸ガス透過係数は $15 \text{ ml}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ であつた。

## 比較例 4

圧力が $1 \text{ mmHg}$ での熔融重合の時間を30分間にする以外は実施例1と同様の条件で熔融重合を行い、テレフタル酸、エチレングリコールおよびグリコール酸を原料とするコポリエステルを合成した。このコポリエステルの極限粘度は $0.38 \text{ dl/g}$ であり、またこのコポリエステルのガラス転移温度は $65^\circ\text{C}$ であつた。さらにこのコポリエステルのプレスシートの作製を実施例1と同様の条件で試みた。しかしながら、作製後のプレスシートは非常にもろく、クラックが入ったものであつたために、ガスバリア性の測定はできなかつた。

## 実施例 16

実施例1のコポリエステルを用いて約 $200 \mu$ のプレスシートを作製し、さらに二軸延伸装置を用いて縦軸方向および横軸方向にそれぞれ3倍に $85^\circ\text{C}$ で同時延伸して、平均厚み約 $22 \mu$ の二軸延伸フィルムを作製した。この二軸延伸フィルムの厚みの最大値と最小値との差は約 $3 \mu$ であつた。さらにこの二軸延伸フィルムの炭酸ガス透過係数は $1.1 \text{ ml}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ であり、また炭酸ガス透過係数は $12 \text{ ml}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ であつた。

## 比較例 6

比較例1のポリエチレンテレフタレートを用いて、 $90^\circ\text{C}$ で延伸する以外は実施例16と同様にして平均厚み約 $22 \mu$ の二軸延伸フィルムを作製した。この二軸延伸フィルムの厚みの最大値と最小値との差は約 $3 \mu$ であつた。さらにこの二軸延伸フィルムの炭酸ガス透過係数は $2.6 \text{ ml}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ であり、また炭酸ガス透過係数は $18 \text{ ml}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ であつた。

## 実施例 17

実施例4のコポリエステルを用いて、実施例16と同様にして平均厚み約22 $\mu$ の二軸延伸フィルムを作製した。この二軸延伸フィルムの厚みの最大値と最小値との差は約3 $\mu$ であつた。さらにこの二軸延伸フィルムの炭酸ガス透過係数は9.3 ml $\cdot$ mm / m $\cdot$ day $\cdot$ atmであつた。

## 実施例 18

実施例5のコポリエステルを用いて、実施例16と同様にして平均厚み約22 $\mu$ の二軸延伸フィルムを作製した。この二軸延伸フィルムの厚みの最大値と最小値との差は約3 $\mu$ であつた。さらにこの二軸延伸フィルムの炭酸ガス透過係数は13 ml $\cdot$ mm / m $\cdot$ day $\cdot$ atmであつた。

## 実施例 19

実施例12のコポリエステルを用いて実施例16と同様にして平均厚み約22 $\mu$ の二軸延伸フィルムを作製した。この二軸延伸フィルムの厚みの最大

エステル層とポリエチレンテレフタレート層との密着性は良好であつた。さらにこの複層のプレスシートを実施例16と同様の条件で同時に二軸延伸して平均厚み22 $\mu$ の二軸延伸フィルムを作製した。この二軸延伸フィルムのコポリエステル層およびポリエチレンテレフタレート層の厚みはいずれも約11 $\mu$ であつたことから、コポリエステル層およびポリエチレンテレフタレート層はいずれも均一に延伸されていることが確かめられた。またこの二軸延伸フィルムのコポリエステル層とポリエチレンテレフタレート層との密着性も良好であつた。さらにこの二軸延伸フィルムの炭酸ガス透過係数は14 ml $\cdot$ mm / m $\cdot$ day $\cdot$ atmであつた。

## 実施例 22

実施例1と同様の条件でテレフタル酸、エチレングリコールおよびグリコール酸を原料とする極限粘度が0.71dl/gのコポリエステルを大量に製造した。このコポリエステルを射出成形して予備成形品（コールドバリソン）を作製し、さらに

と最小値との差は約2 $\mu$ であつた。さらにこの二軸延伸フィルムの炭酸ガス透過係数は12 ml $\cdot$ mm / m $\cdot$ day $\cdot$ atmであつた。

## 実施例 20

実施例14のコポリエステルを用いて実施例16と同様にして平均厚み約22 $\mu$ の二軸延伸フィルムを作製した。この二軸延伸フィルムの厚みの最大と最小値との差は約2 $\mu$ であつた。さらにこの二軸延伸フィルムの炭酸ガス透過係数は11 ml $\cdot$ mm / m $\cdot$ day $\cdot$ atmであつた。

## 実施例 21

実施例16におけるテレフタル酸、エチレングリコールおよびグリコール酸を原料とするコポリエステルの約200 $\mu$ のプレスシートと比較例6におけるポリエチレンテレフタレートの約200 $\mu$ のプレスシートとを重ね合わせて、つづいてさらにプレス成形して厚さ約200 $\mu$ の複層のプレスシートを作製した。この複層のプレスシートのコポリ

この予備成形品を遠赤外の加熱装置を用いて85℃～90℃に加熱しこれを延伸ブロー成形機を用いて縦約2.5倍、横約4.3倍に延伸して最小肉厚部が300 $\mu$ 、内容積が約1ℓの延伸ボトルを成形した。つぎにこの延伸ボトルの酸素ガス透過度および炭酸ガス透過度を測定したところそれぞれ0.5 ml / day $\cdot$ bottle $\cdot$ atmおよび2.6 ml / day $\cdot$ bottle $\cdot$ atmであつた。

## 比較例 7

比較例1と同様の条件で合成した極限粘度が0.71dl/gのポリエチレンテレフタレートを用いて、実施例22と同様に成形して、最小肉厚部が300 $\mu$ 、内容積が約1ℓの延伸ボトルを作製した。この延伸ボトルの酸素ガス透過度は1.1 ml / day $\cdot$ bottle $\cdot$ atmであり、また炭酸ガス透過度は4.0ml / day $\cdot$ bottle $\cdot$ atmであつた。

## 実施例 23

まず最初に比較例7のポリエチレンテレフタ



レーターの射出成形を行ない、つぎに実施例22のテレフタル酸、エチレングリコールおよびグリコール酸を原料とするコポリエステルを再度射出成形して、ポリエチレンテレフタレート層が内側であり、コポリエステル層が外側であり、各々の厚みがいずれも約 1.5 mm かなる予備成形品を作製した。ついでこの予備成形品を実施例22と同様に延伸ブロー成形機を用いて延伸し最小肉厚部のポリエチレンテレフタレート層が約 150  $\mu$  またテレフタル酸、エチレングリコールおよびグリコール酸を原料とするコポリエステル層が約 150  $\mu$  であり、内容積が約 1 l の延伸ボトルを作製した。この延伸ボトルの酸素ガス透過度は 0.8 ml/day·bottle·atm であり、また炭酸ガス透過度は 3.2 ml/day·bottle·atm であつた。

出願人 三井石油化学工業株式会社  
代理人 山 口 和